

THÈSE de DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

à la Faculté des Sciences

de **PARIS**

par

M. GRENOT

pour obtenir

le grade de docteur es-Sciences

Sujet de la Thèse : **DISTRIBUTION DES CATIONS ET DISTORSION DE TYPE
JAHN-TELLER DANS LES SPINELLES MIXTES**

$\text{Mg}(\text{Ga}, \text{Mn})_2\text{O}_4$, $\text{Mg}(\text{Cr}, \text{Mn})_2\text{O}_4$ et $\text{Mg}(\text{In}, \text{Mn})_2\text{O}_4$

soutenue le 8 Novembre 1966 devant la commission d'Examen

MM. J. Benard

Président

M. Curien

M. Huber

P. Meriel

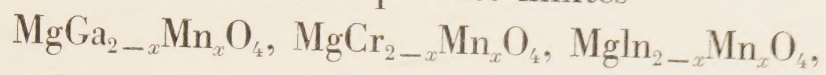
} Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549020_0040

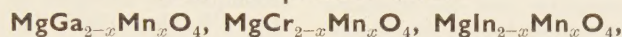
Distribution des cations et distorsion de type Jahn-Teller
dans les spinelles mixtes



par

M. GRENOT.

**N° 362. — Distribution des cations et distorsion de type Jahn-Teller
dans les spinelles mixtes**



par M. GRENOT.

(Laboratoire de Chimie Appliquée, École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5^e.)

(Manuscrit reçu le 10.1.67.)

L'influence de la température sur la distribution des atomes métalliques des spinelles mixtes $\text{MgGa}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ et $\text{MgCr}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ a été étudiée pour différentes compositions par diffraction X et diffraction des neutrons.

Pour les deux systèmes, il existe au-dessus de 850 °C une zone de solution solide homogène pour toute valeur de x . Dans cette zone, la forme cubique des produits est intempable lorsque les teneurs en manganèse deviennent importantes : ils subissent alors une faible distorsion tétragonale de type Jan-Teller ($\frac{c}{a} \simeq 1,02$).

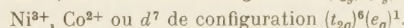
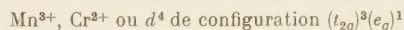
Au-dessous de 850 °C, il existe une zone de non miscibilité. Cette zone sépare deux phases : l'une, C est cubique, l'autre T est tétragonale et la valeur $\frac{c}{a}$ (environ 1,15) traduit une déformation importante de la structure spinelle. Les études de répartition, effectuées sur des composés choisis de façon particulière dans les diagrammes de phases, ont permis de relier quantitativement les phénomènes de déformations structurales aux paramètres de distribution des atomes métalliques. La distorsion du réseau intervenant pour les composés trempés de haute température se produit pour des concentrations globales de manganèse qui diffèrent pour $\text{MgGa}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ et $\text{MgCr}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$. Cependant, les proportions relatives de manganèse en position octaédrique au moment de la distorsion (Mn octaédrique/Mn total) sont identiques pour les deux systèmes.

A basse température, la diffusion des ions permet l'établissement de la phase T qui est caractérisée par la localisation totale du manganèse en position tétraédrique.

Depuis les travaux de JAHN et TELLER (1) il est établi que si l'état électronique d'une molécule non linéaire est dégénéré, il existe toujours au moins une coordonnée de vibration suivant laquelle la molécule peut se déformer de façon à lever cette dégénérescence et abaisser son énergie. En particulier, pour certains ions de transition à couche « d » incomplète, les structures impliquant un entourage tétraédrique ou octaédrique régulier sont nécessairement instables.

Des déformations structurales ayant une telle origine peuvent être observées pour les composés oxygénés de type spinelle dans lesquels les atomes métalliques occupent les sites cristallographiques de symétrie octaédrique ou tétraédrique laissés libres par l'empilement cubique

compact des atomes d'oxygène. Les études théoriques et les recherches expérimentales sont nombreuses sur ce sujet, car si le théorème de JAHN et TELLER prédit une distorsion, en revanche, il ne donne aucune indication sur sa nature géométrique et sa valeur. Il a été montré (2, 3, 4, 5) que pour un octaèdre élémentaire du réseau oxygène par exemple, il y a formation de quatre liaisons courtes coplanaires et de deux liaisons longues pour les ions suivants :



Cependant, le mécanisme du phénomène coopératif qui conduit à la déformation macroscopique du réseau par

l'ordonnement des groupes MeO_6 (où Me est le métal de transition), bien qu'ayant fait l'objet de calculs très poussés (6, 7, 8, 9, 10) nécessite l'apport d'informations expérimentales.

Nous nous sommes proposés d'étudier les relations existant entre le phénomène de distorsion macroscopique du réseau oxygène et la distribution des différents ions métalliques à l'intérieur de la maille pour les séries $\text{MgGa}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ et $\text{MgCr}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$.

La compétition des ions Ga^{3+} et Cr^{3+} et de l'ion distordant Mn^{3+} entraîne, selon les valeurs des variables de température et de composition, l'existence de zones de non-miscibilité dans les diagrammes de phases de ces deux systèmes. Nous nous sommes attachés à définir la répartition des atomes métalliques de composés en équilibre thermodynamique placés de telles façons dans les diagrammes de phases qu'il devienne possible de relier quantitativement la distorsion structurale aux paramètres de distribution.

La détermination des paramètres de distribution repose sur la mesure des intensités des raies de diffraction X et de neutrons. L'étude expérimentale est compliquée par le fait que pour les spinelles contenant trois espèces métalliques (spinelles mixtes), les données expérimentales de diffraction conduisent à des systèmes d'équations indéterminés. Le choix de deux longueurs d'onde particulières ou l'utilisation d'une seule radiation et des neutrons permet cependant de résoudre le problème.

Détermination des distributions.

Principe de la méthode.

Le principe de la détermination des distributions repose sur la possibilité de représenter toutes les répartitions d'une spinelle mixte (du type $\text{Me}_2^{2+}\text{Me}_2^{3+}\text{Me}_2^{3+}\text{O}_4$ ou $\text{Me}^{2+}\text{Me}_2^{3+}\text{Me}_x^{3+}\text{O}_4$) dans un plan rapporté aux coordonnées M_c , β (M_c est la contribution métallique calculée à partir des facteurs atomiques de diffusion ou à partir des amplitudes de diffusion des atomes. β est l'inversion totale, c'est-à-dire le pourcentage d'ions trivalents présents en positions tétraédriques). Cette méthode, déjà utilisée dans le cas de séries où 8 cations sont substituables par maille par M. HUBER, puis N. BAFFIER et M. HUBER (11, 12), a été modifiée pour l'étude des spinelles du type $\text{MgGa}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$, où 16 atomes sont substituables par maille [M. GRENOT et M. HUBER (13)].

L'allure des diagrammes varie avec le type de la raie de diffraction envisagée (raie tétraédrique, octaédrique ou différence), mais leurs propriétés sont conservées. La figure 1 illustre le principe de la représentation graphique pour une raie tétraédrique dans le cas de la série $\text{MgGa}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$.

— Si $x < 1$, un point quelconque du trapèze $I_{\text{Ga}}\text{NLM}$ représente une distribution du mixte. Le point B par exemple est caractérisé par l'inversion totale β et par des inversions partielles β_1 (pourcentage de gallium en position tétraédrique) et β_2 (pourcentage de manganèse en position tétraédrique) telles que :

$$\beta_1 = \beta \times \frac{\text{CB}}{\text{AC}} \quad \text{et} \quad \beta_2 = \beta \times \frac{\text{AB}}{\text{AC}}$$

— Si $x = 1$ le trapèze prend sa forme limite. Le mixte est représenté par le triangle $I_{\text{Ga}}\text{NLMn}$.

— Si $x > 1$, un point quelconque du trapèze RPNIMn représente une distribution du mixte.

La figure 2 montre immédiatement que pour une valeur expérimentale M_0 de la contribution métallique obtenue à partir d'une radiation X ($\text{AuL}\alpha_1$ par exemple), la valeur de l'inversion totale est indéterminée. En effet, β est

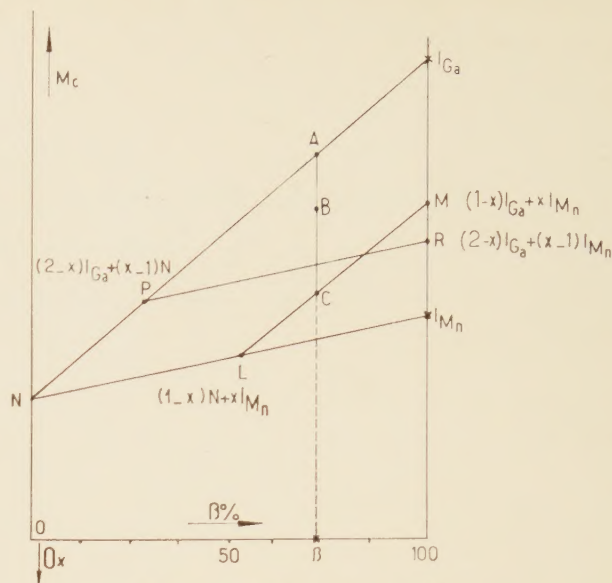


Fig. 1. — Représentation graphique dans le cas d'une raie tétraédrique.

compris entre deux valeurs extrêmes qui dépendent de la composition du mixte. Cette indétermination peut être levée si l'on utilise deux radiation X suffisamment proches des discontinuités d'absorption des atomes trivalents. La diffusion anormale des rayons X introduit en effet des variations qui affectent de façon sélective les facteurs atomiques de diffusion de ces atomes. Le calcul permet alors d'établir à partir des « f » corrigés deux diagrammes indépendants et l'on peut procéder suivant le principe de la figure 2 au report des résultats fournis par l'un des graphiques sur le second. Compte tenu de la dispersion expérimentale admise sur les contributions métalliques observées, on définit un domaine d'intersection limitant les distributions possibles du mixte.

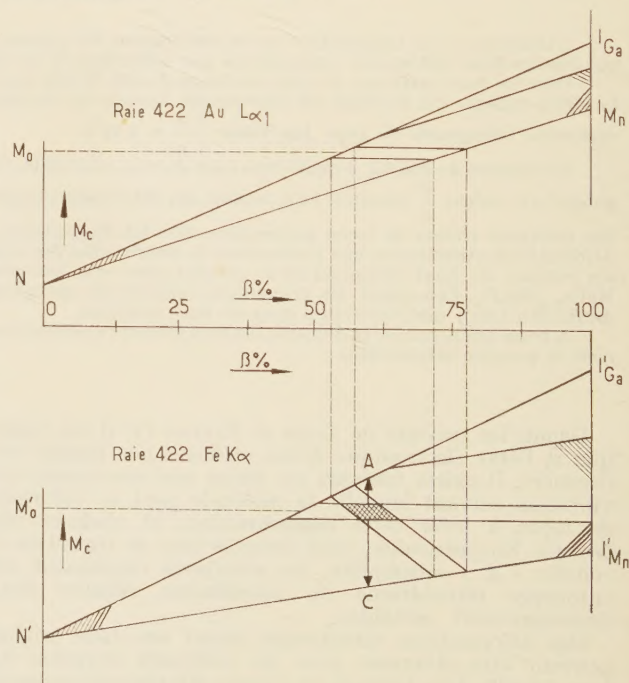


Fig. 2. — Résolution graphique pour $\text{MgGa}_{0.63}\text{Mn}_{1.37}\text{O}_4$.

La méthode peut être sensiblement améliorée si l'on utilise une seule radiation X et les neutrons (14, 15, 16, 17). Pour ces derniers, en effet, les amplitudes de diffusion des éléments diffractants sont très différentes des facteurs de diffusion atomique et, de plus, elles permettent d'obtenir des diagrammes totalement indépendants. D'autre part, l'amplitude de diffusion des atomes d'oxygène est suffisamment importante pour permettre la détermination de leur paramètre x , qui rend compte de l'écart à l'empilement cubique compact (pour la structure spinelle idéale $x = 0,250$).

La figure 3 montre que les spectres obtenus à partir des deux techniques présentent des raies dont les intensités sont souvent complémentaires.

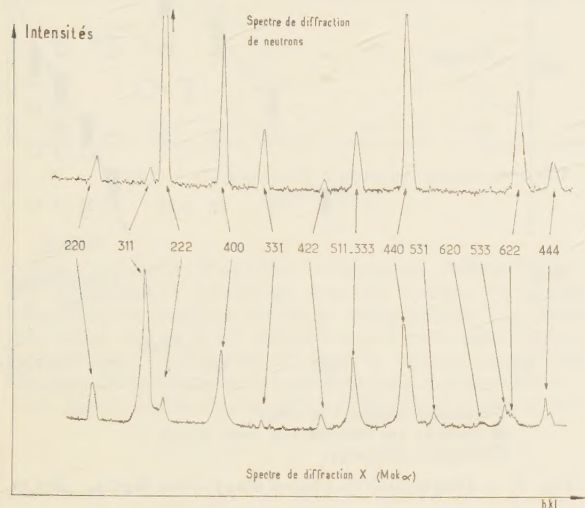


Fig. 3. — Comparaison qualitative entre les spectres de diffraction X et de neutrons de $\text{MgGa}_{0,38}\text{Mn}_{1,62}\text{O}_4$.

Précision de la méthode

Série $\text{MgGa}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$.

Nous avons utilisé les radiations $\text{FeK}\alpha$ et $\text{AuL}\alpha_1$ respectivement proches des discontinuités d'absorption du manganèse et du gallium, et calculé les corrections de dispersion anormale par la formule de HÖNL (19, 20). Les spectres de DEBYE-SCHERRER ont été obtenus à partir de faisceaux monochromatisés, puis dépouillés par micro-densitométrie. Les facteurs $R = \frac{\sum |F_c - F_o|}{\sum |F_o|}$ (où F_o et F_c sont les facteurs de structure observés et calculés), se situent entre 12 et 15 % (18). Ils ont été calculés à partir des 18 premières raies de diffraction (de la raie 111 à la raie 800).

L'utilisation des neutrons (les spectres de diffraction ont été effectués par le Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique du Centre d'Études Nucléaires de Saclay), permet d'améliorer ce facteur et à partir des résultats communs aux deux techniques, les facteurs R n'excèdent pas 7 %.

Série $\text{MgCr}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$.

Pour cette série, étudiée avec la radiation $\text{MoK}\alpha$, les deux cations trivalents sont pratiquement indiscernables par rayons X, ce qui permet la détermination directe de l'inversion totale (nombre global de cations trivalents en position tétraédrique). Le chrome et le manganèse sont ensuite facilement distingués par diffraction de neutrons, car leurs amplitudes, de diffusion ont

des valeurs pratiquement égales et opposées :

- 0,36 pour le manganèse;
- + 0,35 pour le chrome.

La résolution graphique s'effectue alors suivant le principe illustré par la figure 4. Il faut souligner que les précisions atteintes (les facteurs R sont de l'ordre de 5 %) sont légèrement supérieures à celles obtenues pour la série précédente. Cette différence est probablement due au fait que les corrections de dispersion anormale n'interviennent plus dans les calculs.

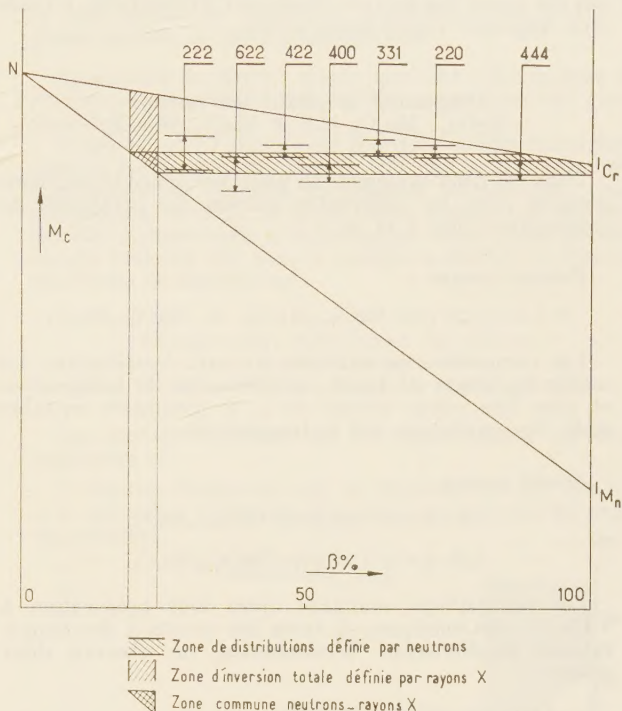
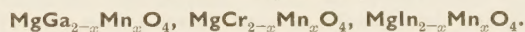


Fig. 4. — Résolution graphique effectuée pour MgCrMnO_4 .

Après l'étude préliminaire des limites de précision des méthodes de diffractions utilisées, nous avons effectué l'étude systématique des différentes phases pouvant apparaître dans les trois systèmes. La connaissance des limites de phases nous a en effet permis d'étudier, du point de vue intensité, les composés pour lesquels la détermination des distributions est susceptible d'apporter des éléments importants pour la compréhension des phénomènes structuraux.

Identification, limites et stabilité des phases dans les systèmes,



Conditions de l'étude expérimentale.

Les échantillons ont été préparés à haute température par réaction en phases solides des oxydes composants spectroscopiquement purs. Ils ont ensuite été trempés puis recuits à des températures s'échelonnant entre 300 et 1 250 °C.

La durée de ces traitements thermiques est de 150 h environ. Les recuits sont suivis de trempes à l'air et de

broyages et à chaque stade du traitement thermique les composés sont examinés aux rayons X. Dans la plupart des cas nous avons utilisé un montage du type SEEMAN-BOHLING classique, associé à un monochromateur à lame de quartz. Cependant, l'étude de certains mixtes a été effectuée directement à haute température. Les diagrammes de DEBYE-SCHERRER ont alors été réalisés jusqu'à 1 100 °C en rayonnement $\text{CuK}\alpha$, rigoureusement monochromatique dans une chambre à focalisation (21) [les spectres ont été effectués par le Laboratoire de Physique des Solides (Orsay)].

Les phénomènes thermiques accompagnant l'apparition d'une seconde phase au sein d'une matrice monophasée, ont été suivis par analyse thermique différentielle, à l'aide d'un dispositif « semi-micro » (22).

Diagramme de phases des systèmes
 $\text{MgGa}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ (23) et $\text{MgCr}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$.

Dans ces deux systèmes, on peut distinguer trois grands groupes pour les différentes valeurs du paramètre de composition (fig. 5 et 6) :

Premier groupe :

$$0 \leq x < 1,25 \text{ pour } \text{MgGa}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4 \text{ et } \text{MgCr}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4.$$

Les composés sont cubiques à toute température. La maille augmente de façon continue avec la composition et pour une valeur donnée de x , le paramètre cristallin reste fixe quelle que soit la température.

Second groupe :

$$1,25 \leq x < 1,80 \text{ pour } \text{MgGa}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$$

et

$$1,25 \leq x < 1,62 \text{ pour } \text{MgCr}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4.$$

Les échantillons examinés après leur préparation à 1 150 °C sont cubiques, et après des recuits à des températures régulièrement décroissantes, on observe deux phases :

— l'une est cubique spinelle;

— l'autre est isomorphe de l'hausmannite Mn_3O_4 , dont la structure tétragonale dérive de celle du spinelle par allongement de l'un des trois axes équivalents. Cette structure appartient au groupe d'espace $I4_1/amd$ (24). Les figures 5 et 6 montrent que l'on peut obtenir cette seconde phase pure à basse température. Elle présente alors un rapport $\frac{c}{a}$ de l'ordre de 1,13. (Pour faciliter les comparaisons avec les mailles cubiques de côté a_s , nous avons utilisé les notations $a = a_s\sqrt{2}$ et $c = c_s$.)

Troisième groupe :

$$1,80 \leq x \leq 2 \text{ pour } \text{MgGa}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$$

et

$$1,62 \leq x \leq 2 \text{ pour } \text{MgCr}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4.$$

Les échantillons de haute température subissent une distorsion tétragonale et sont intempables sous forme cubique. Ils possèdent la même structure que les composés de la phase T mais caractérisée par un rapport $\frac{c}{a}$ très voisin de l'unité ($\frac{c}{a}$ de l'ordre de 1,02).

L'influence du traitement thermique sur ces mixtes a été suivie par analyse thermique différentielle.

La figure 7 indique que dans tous les cas, on observe un pic endothermique important qui traduit l'apparition de la seconde phase. L'allure générale du phénomène ne change pas pour les composés que l'on obtient cubiques

à la trempe (courbe *d*) et ceux pour lesquels cette trempe est inefficace (courbe *a*, *b*, *c*).

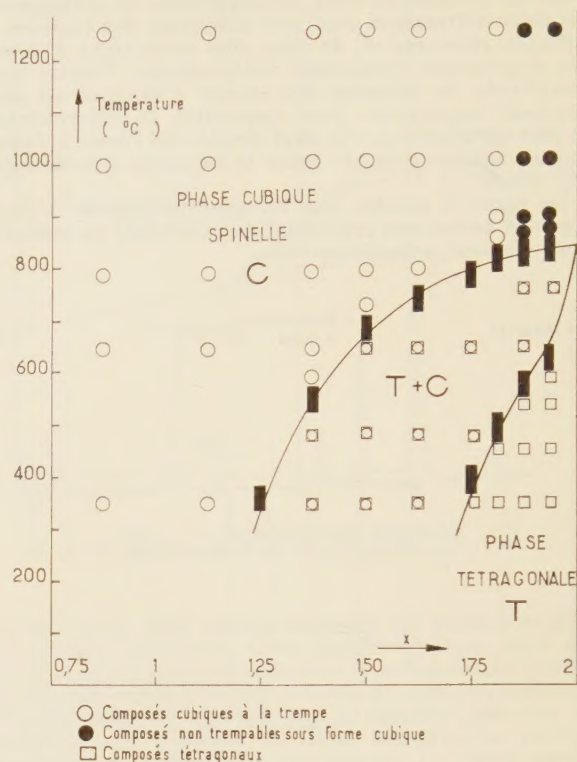


Fig. 5. — Diagramme de phases du système $\text{MgGa}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$.

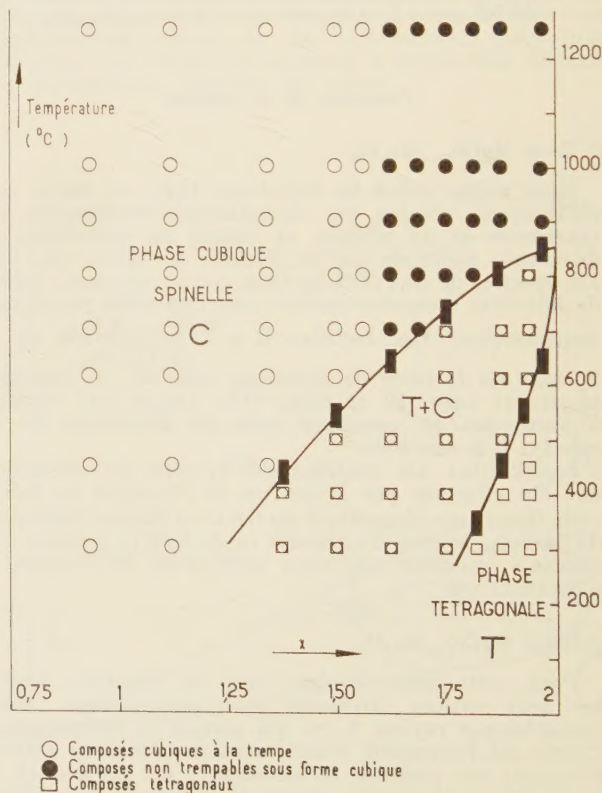


Fig. 6. — Diagramme de phases du système $\text{MgCr}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$.

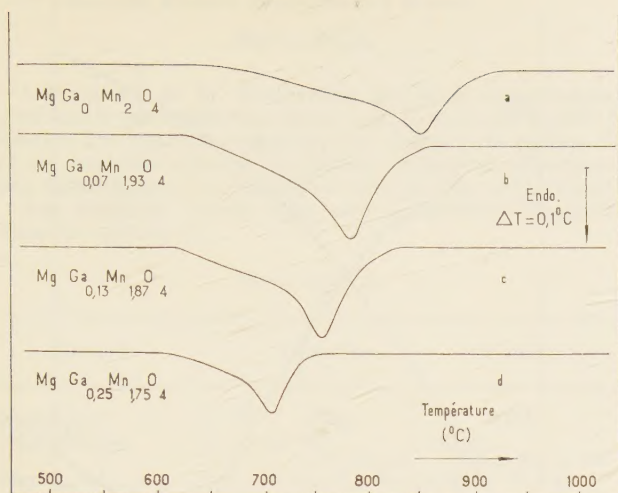


Fig. 7. — Résultats d'analyse thermique différentielle

Ces résultats d'analyse thermique différentielle ont été entièrement confirmés par les études de rayons X effectuées en chambre de haute température. Les composés des deux séries sont effectivement cubiques lorsque la température excède 850 °C, mais la trempe ne permet pas de fixer cette forme de haute symétrie. La figure 8 (a, b, c) met clairement en évidence les différentes phases observées.

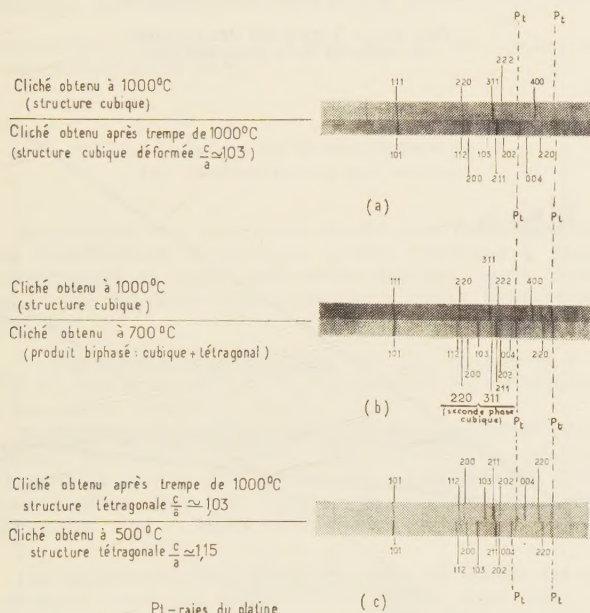


Fig. 8. — Différentes formes structurales du mixte $\text{MgGa}_{0.13}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ étudié en chambre de haute température.

Identification des phases du système $\text{MgIn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$.

Entre 800 et 1450 °C, sous atmosphère normale, inerte ou sous vide, les recuits conduisent à des échantillons contenant un produit de démixtion dont les distances

interréticulaires permettent deux hypothèses :

- le produit est de l'oxyde de magnésium MgO ;
- le produit est une solution solide de la forme $\text{Mg}_{1-y}\text{In}_y\text{O}$ à très faible teneur en indium (25).

La définition médiocre des raies supplémentaires ne nous a pas permis de trancher entre ces deux possibilités. Entre 800 et 1450 °C sous oxygène, les recuits conduisent à des échantillons composés de trois phases :

- l'une présente des raies très fines et les calculs montrent qu'elles sont attribuables à In_2O_3 ;
- les deux autres ont la structure spinelle. La valeur la plus élevée du paramètre cristallin correspond à la phase spinelle en forte concentration.

Au-dessous de 800 °C, quelle que soit l'atmosphère de réaction, la miscibilité des oxydes composants est pratiquement nulle.

Il semble que l'absence de solutions solides homogènes dans le système $\text{MgIn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ soit due à une très forte stabilisation de l'indium en position tétraédrique. Cette stabilisation retarde, et peut même annuler la diffusion des ions indispensable à la formation d'une phase spinelle unique (26). Ce fait nous a conduit à écarter ce système des études de distribution.

Relation entre distribution des cations et distorsion tétragonale dans les séries $\text{MgGa}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ et $\text{MgCr}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$.

Les études d'intensité ont été conditionnées par deux impératifs :

1° Suivre l'évolution de la distribution qui conduit à la distorsion du réseau des composés trempés de haute température.

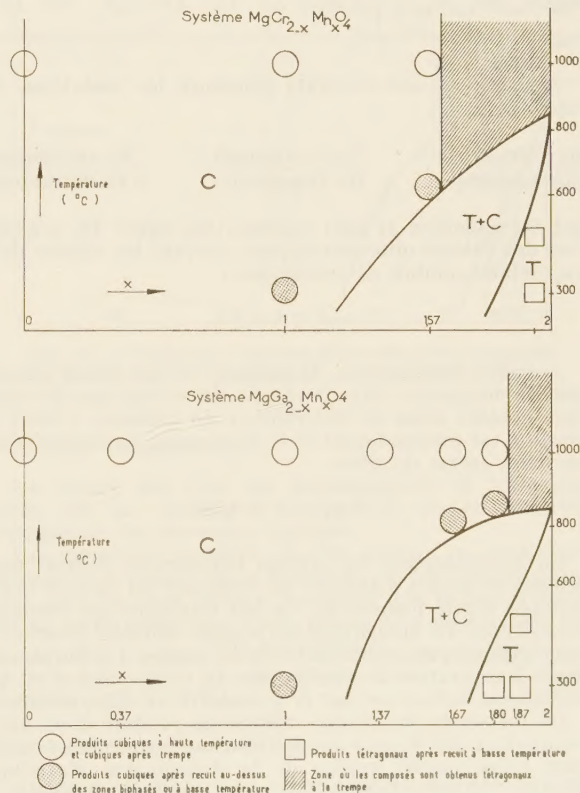


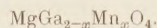
Fig. 9. — Composés étudiés du point de vue distribution, replacés dans leur diagramme de phases.

2° Montrer une éventuelle influence de la température sur la distribution des mixtes.

La figure 9 montre les composés que nous avons étudiés replacés dans leurs diagrammes de phases.

*Distribution des mixtes cubiques
après trempe de haute température (1 000 °C).*

1° Composés rempés appartenant à la série



L'évolution de la distribution de haute température en fonction de la composition a été suivie sur six composés ($x = 0; 0,37; 1; 1,37; 1,63; 1,80$).

Les distributions adoptées après l'étude de tous les mixtes, à la fois par rayons X et neutrons, sont consignées dans le tableau I. Elles ont été rapportées à une maille (32 oxygène, 16 cations trivalents, 8 cations bivalents).

Pour les composés précédant MgGaMnO_4 , le paramètre x de l'oxygène est égal à 0,255. Pour ce mixte et les suivants, les résultats de neutrons imposent une augmentation du facteur x jusqu'à la valeur de 0,261.

TABLEAU I

Formules	x	Tétraèdres			Octaèdres		
		Mg	Ga	Mn	Mg	Ga	Mn
$\text{Mg}_5\text{Ga}_{16}\text{O}_{32}$	0	2,0	6,0	0,0	6,0	10,0	0,0
$\text{Mg}_5\text{Ga}_{13}\text{Mn}_3\text{O}_{32}$	0,37	2,4	4,6	1,0	5,6	8,4	2,0
$\text{Mg}_5\text{Ga}_8\text{Mn}_8\text{O}_{32}$	1	2,6	3,7	1,7	5,4	4,3	6,3
$\text{Mg}_5\text{Ga}_5\text{Mn}_{11}\text{O}_{32}$	1,37	3,0	2,8	2,2	5,0	2,2	8,8
$\text{Mg}_5\text{Ga}_3\text{Mn}_{13}\text{O}_{32}$	1,63	3,2	2,4	2,4	4,8	0,6	10,6
$\text{Mg}_5\text{Ga}_{1,5}\text{Mn}_{14,5}\text{O}_{32}$...	1,80	3,6	1,5	2,9	4,4	0,0	11,6

A partir de ces résultats généraux les variations des rapports :

$$\frac{\text{Mg Tétraédrique}}{\text{Mg Octaédrique}}, \quad \frac{\text{Ga Octaédrique}}{\text{Ga Tétraédrique}}, \quad \frac{\text{Mn Octaédrique}}{2 \text{ Mn Tétraédrique}}$$

ont été calculées et sont représentées figure 10. L'évolution des valeurs obtenues appelle, suivant les valeurs de x , un certain nombre de remarques :

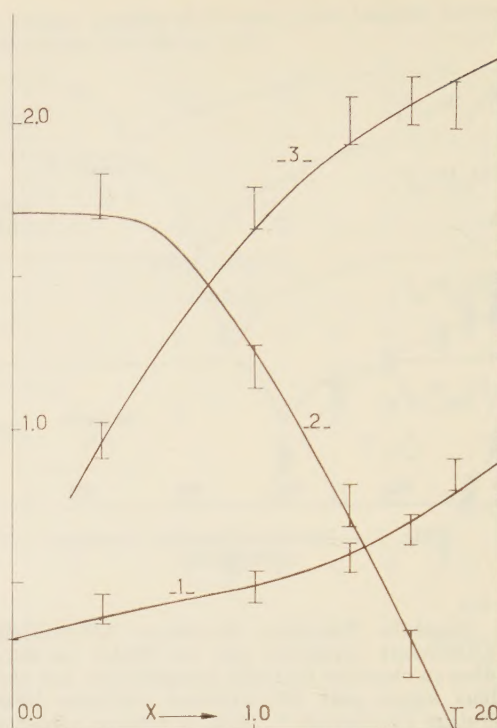
$$- 0 < x \leq 0,4.$$

A haute température, la présence d'une faible proportion de manganèse dans le réseau n'introduit pas de variation notable dans la distribution du gallium. L'effet de dilution est prépondérant et le manganèse se répartit dans les deux sortes de sites

$$- 0,4 < x \leq 1,80.$$

La concentration en gallium octaédrique décroît rapidement et tend à s'annuler au voisinage du dernier mixte cubique étudié (courbe 2). Ce fait implique une tendance octaédrique du manganèse nettement affirmée (courbe 3). La variation peu importante de la courbe 1 prouve qu'à haute température la distribution du magnésium n'est que faiblement influencée par le paramètre de composition

La distorsion du réseau cubique se produit donc après trempe de 1 000 °C pour une distribution des atomes métalliques relativement proche de la distribution statistique ($\beta = 0,55$) et cette distribution, caractérisée par l'absence de gallium en position octaédrique, impose une structure tétragonale aux composés pour lesquels x est supérieur à 1,80.



Courbe 1 : Mg tétraédrique / Mg octaédrique
Courbe 2 : Ga octaédrique / Ga tétraédrique
Courbe 3 : Mn octaédrique / 2 Mn tétraédrique

Fig. 10. — Variations des rapports en fonction de la composition.

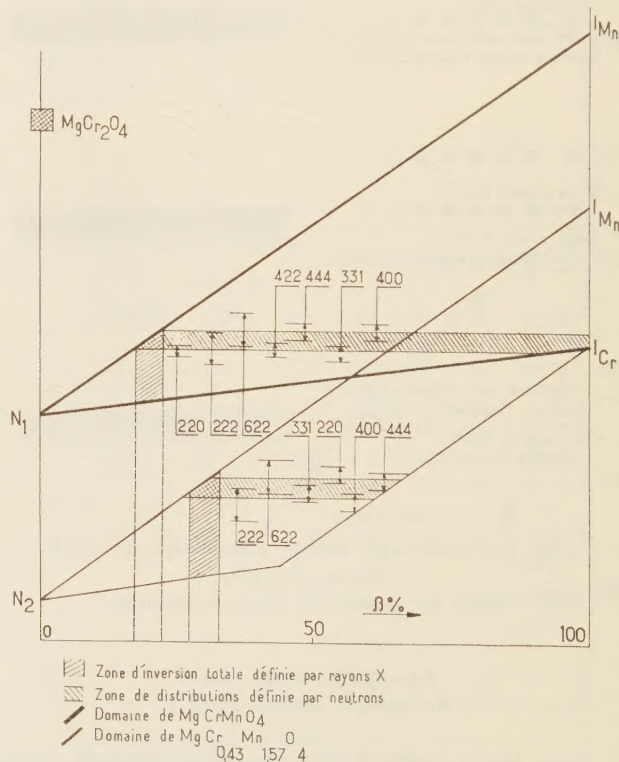
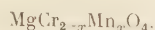


Fig. 11. — Résultats graphiques de l'étude des mixtes $\text{MgCr}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$.

2° Composés trempés appartenant à la série



L'évolution de la distribution de haute température a été suivie sur trois composés ($x = 0; 1; 1,57$). La figure 11 montre les résultats communs aux données de rayons X et de neutrons obtenus au dernier stade du raffinement des distributions. Le diagramme est de type octaédrique.

Les résultats donnés pour une maille sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU II

Formules	x	Tétraèdres	Octaèdres
$\text{Mg}_8\text{Cr}_{16}\text{O}_{32}$	0	8 Mg	16 Cr
$\text{Mg}_8\text{Cr}_8\text{Mn}_8\text{O}_{32}$	1	6,24 Mg + 1,76 Mn	1,76 Mg + 6,24 Mn + 8 Cr
$\text{Mg}_8\text{Cr}_{3,5}\text{Mn}_{12,5}\text{O}_{32}$.	1,57	5,6 Mg + 2,4 Mn	2,4 Mg + 10,1 Mn + 3,5 Cr

Ces distributions soulignent la stabilité du chrome en position octaédrique. D'autre part, il convient de remarquer à partir des tableaux I et II qu'à compositions égales ou peu différentes les mixtes des séries $\text{MgCr}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ et $\text{MgGa}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ contiennent pratiquement la même proportion de manganèse octaédrique. Par contre, la distorsion tétragonale intervient beaucoup plus tôt pour la série $\text{MgCr}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ que pour la précédente. Le mixte $\text{MgCr}_{0,43}\text{Mn}_{1,57}\text{O}_4$ (paramètre de l'oxygène $x = 0,261$) présente une fraction critique x_c ($x_c = \frac{\text{Mn octaédrique}}{16}$) égale à 63 % alors que pour la série $\text{MgGa}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$, la fraction critique vaut 72 %.

*Influence de la température
sur la distribution des mixtes.*

En premier lieu, nous avons étudié pour les deux séries, les distributions de quelques mixtes, cubiques à haute température et conservant cette structure après recuit au-dessus des zones biphasées ou à basse température (fig. 9).

— MgGaMnO_4 et MgCrMnO_4 ont été recuits 48 h à 650 °C, puis descendus en 20 h jusqu'à 300 °C, température à laquelle ils sont restés 100 h.

— $\text{MgGa}_{0,37}\text{Mn}_{1,63}\text{O}_4$ et $\text{MgCr}_{0,43}\text{Mn}_{1,57}\text{O}_4$ donnent naissance à deux phases pour des températures intermédiaires. Ils ont été recuits 100 h sous leur forme cubique à des températures très peu supérieures à celles des zones biphasées.

Les mesures d'intensité ne permettent de déceler aucune variation dans les intensités observées, aussi bien en diffraction X qu'en diffraction de neutrons. L'apparition d'une seconde phase au sein d'une matrice cubique s'effectue donc pour ces composés sans réarrangement préalable des ions.

Nous avons ensuite étudié les distributions des mixtes trempables de haute température sous forme cubique, et tétragonaux après recuit à basse température. La méthode d'étude graphique précédemment décrite reste valable pour l'étude des mixtes tétragonaux. Pour ces composés, la position de l'oxygène est repéré par deux coordonnées x et z leurs raies de diffractions proviennent du dédoublement des raies caractéristiques des spinelles (seules les raies hhh restent uniques).

Les résultats des études d'intensité permettent trois conclusions :

— A basse température, la localisation du gallium s'effectue toujours en position tétraédrique, mais les produits sont normaux par rapport au manganèse (par exemple l'inversion totale de $\text{MgGa}_{0,20}\text{Mn}_{1,80}\text{O}_4$ passe de 55 % à 1 000 °C à 18 % à 300 °C).

— Après la distorsion tétragonale, l'arrangement des atomes d'oxygène dans les plans de base, est pratiquement compact (valeur expérimentale de $x = 0,252$).

— La distribution d'un mixte tétragonal reste constante entre 300 °C et 500 °C.

Interprétation des résultats de diffraction.

La figure 12 schématise l'évolution de la distribution du manganèse.

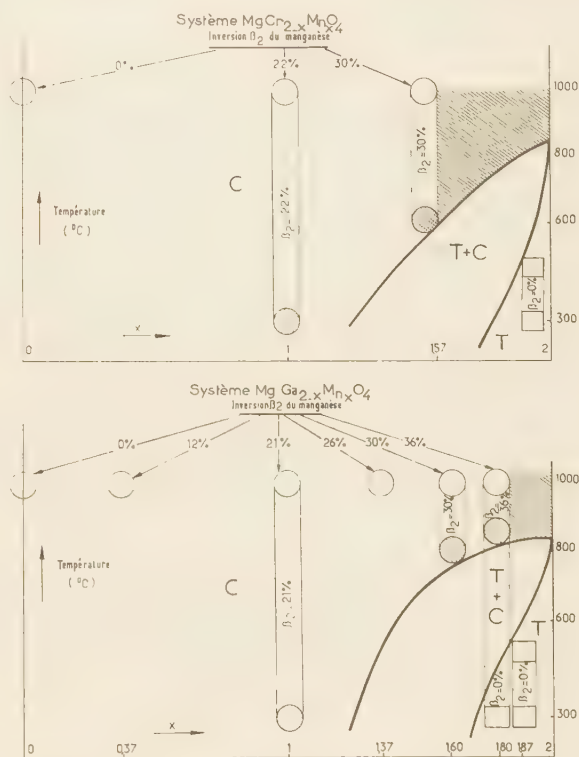


Fig. 12. — Variations du taux d'inversion du manganèse en fonction de la composition et de la température.

A haute température :

La nature des ions qui accompagnent le manganèse influe sur les conditions d'apparition de la distorsion tétragonale des composés trempés.

La variation régulière de l'inversion du manganèse entraîne la constance de la tendance octaédrique du manganèse pour les deux séries à condition que la teneur de cet ion ne corresponde pas à une valeur de x inférieure à 0,30 environ (le rapport $\frac{\text{Mn octaédrique}}{\text{Mn total}}$ reste en effet pratiquement égal à 78 %).

A basse température :

Après recuit d'un composé cubique ou biphasé, la phase tétragonale T résultante est caractérisée par la localisation totale du manganèse en position octaédrique (le rapport

Mn octaédrique est égal à 100 %). Ce fait prouve que Mn total malgré une énergie thermique très faible (température de l'ordre de 300 °C), la migration des ions s'effectue et impose une distribution normale par rapport au manganèse. La formation de la phase T résulte donc de la conjugaison de deux effets :

— d'une part, le système abaisse son énergie en alignant suivant une direction unique les octaèdres élémentaires déformés;

— d'autre part, la migration des ions qui conduit la totalité du manganèse en position hexacoordonnée, tend à rendre maximum le nombre des octaèdres déformés.

Il résulte de ces deux effets, une déformation optimum suivant la direction d'alignement des polyèdres distordus, ce qui assure à la phase T, le minimum de son énergie libre, et sa stabilité.

Conclusion.

L'étude expérimentale que nous avons menée par rayons X d'une part, puis par rayons X et neutrons d'autre part, prouve que ces seules techniques de diffraction doivent permettre de résoudre dans la plupart des cas le problème de la distribution des différentes espèces métalliques dans les spinelles mixtes.

La connaissance de la distribution nous a permis de montrer en premier lieu, que la tendance octaédrique du manganèse n'est jamais totale à haute température et que, pour les deux séries étudiées, elle reste indépendante de la nature des autres ions. De plus, les résultats ont prouvé que la distorsion du réseau, apparaissant pour la phase T de basse température, implique la diffusion des ions.

D'un point de vue plus général, la connaissance précise des distributions obtenues à partir des méthodes de diffraction X et de neutrons, devrait permettre d'éviter le recours aux calculs théoriques de stabilisation des ions, souvent indispensables pour la résolution des problèmes de valences (27, 28, 29, 30, 31, 32) ou de structures magnétiques.

Pour les séries $\text{MgGa}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ et $\text{MgCr}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ en particulier, des mesures de conductibilité électrique devraient permettre, connaissant les distributions de haute température, de lever les incertitudes qui peuvent subsister en ce qui concerne les états de valence du manganèse (Mn^{3+} ou Mn^{2+}) en position tétraédrique.

Remerciements.

Nous tenons à remercier M. M. HUBER, Maître de Recherche CNRS qui a dirigé cette étude, M. P. MÉRIEL, Docteur ès sciences, Ingénieur au Centres d'Études

Nucléaires de Saclay qui a bien voulu faire effectuer pour nous les spectres de diffraction de neutrons, et nous initier à leur interprétation, M. C. MAZIÈRES, Professeur à la Faculté des Sciences d'Orsay, M^{me} REGOURD, Docteur ès sciences, Ingénieur CERILH et M. BIGARE, Ingénieur CNAM a qui nous sommes redevables des courbes d'analyse thermique différentielle, et des spectres X à haute température.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) JAHN et TELLER, *Proc. Roy. Soc. (London)*, 1937, A **161**, 220.
- (2) D. S. McLURE, *J. phys. Chem. Solids*, 1957, **3**, 311.
- (3) I. D. DUNITZ and L. E. ORGEL, *J. phys. Chem. Solids*, 1957, **3**, 20.
- (4) U. OPIK and M. H. L. PRICE, *Proc. Roy. Soc.*, 1957, A **238**, 425.
- (5) J. B. GOODENOUGH and A. L. LOEB, *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 391.
- (6) G. I. FINCH, A. P. SINHA et K. P. SINHA, *Proc. Roy. Soc.*, 1957, A **242**, 28.
- (7) P. L. WOJTCOWICZ, *Phys. Rev.*, 1959, **116**, 32.
- (8) J. J. KANAMORI, *Appl. Phys.*, 1960, **31**, 145.
- (9) S. J. MIYAHARA, *Phys. Soc. Japan*, Suppl., 1962, B **17**, 181.
- (10) G. G. ROBBRECHT and E. F. DE CLERCK, *Physica*, 1965, **31**, 1033.
- (11) M. HUBER, *Thèse*, Paris, 1958.
- (12) N. BAFIER et M. HUBER, *C. R. Acad. Sci.*, 1961, **252**, 2872.
- (13) M. GRENOT et M. HUBER, *C. R. Acad. Sci.*, 1963, **256**, 3074.
- (14) G. E. BACON et F. F. ROBERT, *Acta crystallogr.*, 1953, **6**, 57.
- (15) J. M. HASTINGS et L. M. CORLISS, *Philips, Res.*, 1956, **104**, 328.
- (16) M. GRENOT et M. HUBER, *C. R. Acad. Sci.*, 1965, **261**, 5124.
- (17) M. ROBBINS et L. J. DARCY, *J. phys. Chem. Solids*, 1966, **27**, 741.
- (18) M. GRENOT et M. HUBER, 5th Inter. Symp. React. Solids, 1964, p. 45.
- (19) H. Z. HÖNL, *Phys.* 1933, **84**, 1, Intern. Tables of X Rays.
- (20) D. T. CROMER, *Acta crystallogr.*, 1966, **10**, 17.
- (21) YANNAQUIS, M. REGOURD, C. MAZIÈRES et A. GUINIER, *Bull. Soc. franc. Miner. Crist.*, 1962, **85**, 271.
- (22) C. MAZIÈRES, *Analys. Chem.*, 1964, **36**, 602.
- (23) M. GRENOT, M. HUBER et C. MAZIÈRES, *C. R. Acad. Sci.*, 1963, **257**, 3372.
- (24) G. Z. AMINOF, *Krist.*, 1926, **64**, 475.
- (25) SCHMITZ et DUMONT, *Proceed. of the 4th intern. Symp. React. of Solids*, 1961, p. 718.
- (26) F. S. STONE and R. J. D. TILLEY, 5th Int. Symp. React. Solids, 1964, p. 583.
- (27) A. MILLER, *Phys. Rev.*, 1959, **116**, 1481.
- (28) K. S. IRANI, A. P. B. SINHA et A. B. BISWAS, *J. Phys. Chem. Solids*, 1960, p. 101.
- (29) O'KEEFE, *J. Phys. Chem. Solids*, 1961, **21**, 172.
- (30) K. S. IRANI, A. P. B. SINHA et A. B. BISWAS, *J. Phys. Chem. Solids*, 1962, **23**, 711.
- (31) E. G. LARSON and R. J. ARNOTT, *J. Phys. Chem. Solids*, 1962, **23**, 171.
- (32) M. ROSENBERG, NICOLAU, R. MANALA et P. J. PAUPESCU, *J. phys. chem. Solids*, 1963, **24**, 1419.

